






LIQUID-ABSORBING POLYMERS AND METHOD OF THEIR SYNTHESIS**Publication number:** RU2193045**Publication date:** 2002-11-20**Inventor:** SHTOKKHAUZEN DOL F (DE); KHARTAN KHANS-GEORG (DE); BREM GEL MUT (DE); JONAS GERD (DE); MESSNER BERNFRID (DE); PFLJUGER KLAUS (DE)**Applicant:** SHTOKKHAUZEN GMBKH UND KO KG (DE)**Classification:**

- international: A61F13/53; A61F5/44; A61F13/49; A61L15/60; C08F220/06; C08F251/00; C08F261/04; C08F290/06; H01B3/30; A61F5/44; A61F13/15; A61L15/16; C08F220/00; C08F251/00; C08F261/00; C08F290/00; H01B3/30; (IPC1-7): C08F220/06; A61L15/60

- European: A61L15/60; C08F251/00; C08F261/04; C08F290/06B; H01B3/30

Application number: RU19980111755 19961118**Priority number(s):** DE19951043369 19951121; DE19961046484 19961111**Also published as:**

 WO9719116 (A1)
 EP0862590 (A1)
 US5837789 (A1)
 MX9803991 (A)
 EP0862590 (A0)

more >>

Report a data error here**Abstract of RU2193045**

FIELD: polymers. **SUBSTANCE:** invention describes cross-linked polymer absorbing aqueous liquid comprising of partially neutralized monomers containing monoethylene-unsaturated acidic groups. Polymer is synthesized by using mixture of cross-linking agent with monomer from I. cross-linking agent, II. monomer, III. cross-linking agent and/or di-, respectively, triallylamine and/or bis-acrylamide where R1 means polyatomic C2-10-alkyl; R2 means direct or branched C2-10-alkenyl; R3 means H, CH3, C2H5; R4 means H, direct or branched C1-10-alkyl; R5 means CO, CH2; R6 means H, CH3; x has value from 2 to 6; u has value from 0 to 15; v has value from 1 to 45; z has value from 3 to 20. Also, invention describes method of synthesis of cross-linked polymer absorbing aqueous liquids. Synthesized polymers show retentivity capacity at high absorption degree under pressure. **EFFECT:** improved method of synthesis, valuable properties of polymers. 18 cl, 7 tbl

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) RU (11) 2 193 045 (13) C2
(51) МПК⁷ C 08 F 220/06, A 61 L 15/60

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98111755/04, 18.11.1996
(24) Дата начала действия патента: 18.11.1996
(30) Приоритет: 21.11.1995 DE 19543369.6,
21.11.1996 DE 19646484.6;
(43) Дата публикации заявки: 27.03.2000
(46) Дата публикации: 20.11.2002
(56) Ссылки: WO 9321237 A1, 28.10.1993, SU
1620455 A1, 15.01.1991, US 5408019 A,
18.04.1995, EP 0280541 A, 31.08.1988, EP
0522520 A1, 13.01.1993, WO 9517455 A1,
26.09.1995, EP 0205674 A, 30.12.1986.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 22.06.1998
(86) Заявка РСТ:
EP 96/05075 (18.11.1996)
(87) Публикация РСТ:
WO 97/19116 (29.05.1997)
(98) Адрес для переписки:
101000, Москва, Малый Златоустинский пер.,
д.10, кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", И.А. Веселицкой

(71) Заявитель: ШТОКХАУЗЕН ГМБХ УНД КО. КГ (DE)
(72) Изобретатель: ШТОКХАУЗЕН Дольф (DE),
ХАРТАН Ханс-Георг (DE), БРЕМ Гельмут
(DE), ЙОНАС Герд (DE), МЕССНЕР Бернфрид
(DE), ФЛЮГЕР Клаус (DE)
(73) Патентообладатель:
ШТОКХАУЗЕН ГМБХ УНД КО. КГ (DE)
(74) Патентный поверенный:
Веселицкая Ирина Александровна

(54) АБСОРБИРУЮЩИЕ ЖИДКОСТЬ ПОЛИМЕРЫ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Описывается абсорбирующий водные
жидкости сшитый полимер, построенный из
частично нейтрализованных мономеров,
содержащих моноэтиленово ненасыщенные
кислотные группы. Он получен с применением
смеси сшивающего агента с мономеров из
 $\text{CH}_2=\text{CR}^6-\text{CO}(\text{OCHR}^3-\text{CHR}^3)_z\text{O}-\text{CH}_2-\text{CR}^6=\text{CH}_2$
- сшивающий агент, II.
 $\text{CH}_2=\text{CR}^6-\text{R}^5-(\text{OCHR}^3-\text{CHR}^3)_v\text{OR}^4$
мономер, III. $\text{R}^1-[\text{O}(\text{CHR}^3-\text{CHR}^3\text{O})_x-\text{CO}-\text{R}^2]_x$ -
сшивающий агент, и/или ди-, соответственно
триаллиламина и/или бисакриламида, где
 R^1 обозначает многоатомный C_{2-10} алкил,

R^2 обозначает линейный или разветвленный
 C_{2-10} алкенил, R^3 обозначает H, CH_3 , C_2H_5 ,
 R^4 обозначает H, линейный или
разветвленный C_{1-10} алкил, R^5 обозначает CO,
 CH_2 , R^6 обозначает H, CH_3 , x имеет значение
от 2 до 6, и имеет значение от 0 до 15, v
имеет значение от 1 до 45, z имеет значение
от 3 до 20. Также описан способ получения
абсорбирующего водные жидкости сшитого
полимера. Полученные полимеры обладают
удерживающей способностью при высокой
степени абсорбции под давлением. 2 с. и 16
з.п.ф.-лы, 7 табл.

RU 2 193 045 C2

RU 2 193 045 C2



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 193 045** (13) **C2**
(51) Int. Cl. 7 **C 08 F 220/06, A 61 L 15/60**

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 98111755/04, 18.11.1996
(24) Effective date for property rights: 18.11.1996
(30) Priority: 21.11.1995 DE 19543369.6, 11.11.1996 DE 19646484.6
(43) Application published: 27.03.2000
(46) Date of publication: 20.11.2002
(85) Commencement of national phase: 22.06.1998
(86) PCT application: EP 96/05075 (18.11.1996)
(87) PCT publication: WO 97/19116 (29.05.1997)
(98) Mail address: 101000, Moskva, Malyj Zlatoustinskij per., d.10, kv.15, "EVROMARKPAT", I.A. Veselitskoj

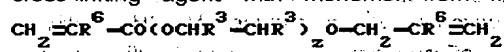
(71) Applicant: ShTOKKHAUZEN GMBH UND KO. KG (DE)
(72) Inventor: ShTOKKHAUZEN Dol'f (DE), KhARTAN Khans-Georg (DE), BREM Gel'mut (DE), JONAS Gerd (DE), MESSNER Bernfrid (DE), PFLUGER Klaus (DE)
(73) Proprietor: ShTOKKHAUZEN GMBH UND KO. KG (DE)
(74) Representative: Veselitskaja Irina Aleksandrovna

(54) LIQUID-ABSORBING POLYMERS AND METHOD OF THEIR SYNTHESIS

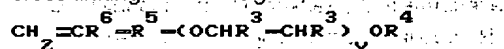
(57) Abstract:

FIELD: polymers. SUBSTANCE: invention describes cross-linked polymer absorbing aqueous liquid comprising of partially neutralized monomers containing monoethylene-unsaturated acidic groups.

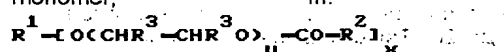
Polymer is synthesized by using mixture of cross-linking agent with monomer from



cross-linking agent, II.



monomer, III.



cross-linking agent and/or, di-respectively, triallylamine and/or bis-acrylamide where R^1 means polyatomic C_{2-10} -alkyl; R^2 means direct or branched C_{2-10} -alkenyl; R^3 means H, CH_3 , C_2H_5 ; R^4 means H, direct or branched C_{1-10} -alkyl; R^5 means CO , CH_2 ; R^6 means H, CH_3 ; x has value from 2 to 6; u has value from 0 to 15; v has value from 1 to 45; z has value from 3 to 20. Also, invention describes method of synthesis of cross-linked polymer absorbing aqueous liquids. Synthesized polymers show retentivity capacity at high absorption degree under pressure. EFFECT: improved method of synthesis, valuable properties of polymers. 18 cl, 7 tbl.

RU 2 193 045 C2

RU 2 193 045 C2

Изобретение относится к полимерам-суперабсорбентам водных жидкостей, к способу их получения и их применению. Полимеры на основе содержащих карбоксилатные группы мономеров, получаемые за счет особого сочетания сшивающих агентов и других сомономеров, обладают таким набором свойств, которого не удавалось достичь до настоящего времени, а именно, скоростью поглощения, высокой удерживающей способностью при высокой степени абсорбции, под давлением, при низком содержании растворимых компонентов и хорошей проницаемости гелевого слоя для водных жидкостей под сжимающей нагрузкой, а также при устойчивой структуре сшитой поверхности.

Полимеры-суперабсорбенты представляют собой водонерастворимые сшитые полимеры, способные при набухании и образовании гидрогелей поглощать большие количества водных жидкостей и содержащихся в организме жидкостей, таких, например, как моча и кровь, и удерживать абсорбированное количество жидкости при определенном давлении. Благодаря этим присущим им абсорбционным свойствам полимеры используют главным образом при изготовлении таких предметов личной гигиены и ухода за больными, как, например, подгузники и женские прокладки, заделывая их в эти последние.

Подобные коммерчески доступными полимерами-суперабсорбентами имеются в виду, в основном сшитые полиакриловые кислоты или сшитые привитые сополимеры состава крахмал/акриловая кислота, в которых карбоксильные группы частично нейтрализованы ионами натрия либо калия.

Получение полимеров-суперабсорбентов осуществляют преимущественно полимеризацией водных растворов смесей из частично нейтрализованной акриловой кислоты и сшивающего агента с образованием полимерного геля, который после механического измельчения сушат, а затем размалывают до определенной крупности зерен. В другом варианте полимерные порошки можно получить также путем инверсной суспензионной полимеризации, при которой водную мономерную фазу с помощью вспомогательных агентов суспендируют в масляной фазе, состоящей, например, из циклогексана, после чего ее полимеризуют. Азеотропной перегонкой одновременно удаляют имеющуюся в капелях полимера воду и затем полимерные частицы выделяют, отфильтровывая их из масляной фазы.

В ходе дальнейших технических разработок по получению полимеров-суперабсорбентов требования к этим продуктам за истекшие годы существенно изменились. Так, если на начальном этапе создания суперабсорбентов на первый план выдвигалось лишь требование к очень высокой набухаемости при контакте с жидкостью, то в последующем было установлено, что существенную роль играет не только количество абсорбируемой жидкости, но и прочностные свойства набухшего геля. Однако, как это уже известно из патентов US 3247171 и US Re. 32649, удерживающая способность, с одной стороны,

и прочность геля, с другой стороны, представляют собой взаимоисключающие свойства. Это означает, что у полимеров с особенно высокой удерживающей способностью набухший гелевый материал обладает лишь малой прочностью, вследствие чего он при соответствующих сжимающих нагрузках (например, при давлении, оказываемом телом человека) может деформироваться и тем самым препятствовать дальнейшему влагопоглощению. Таким образом, необходимо было найти оптимальное соотношение между удерживающей способностью и прочностью геля с тем, чтобы при практическом применении влагопоглощение не нарушалось несмотря на оказываемое давление сжатия. Это особое абсорбционное свойство обозначено в европейской патентной заявке EP 339461 как поглощение под давлением. Измерение влагопоглощающей способности под давлением (AUL) проводили под действием различных по величине нагрузок. С учетом возросших требований, предъявляемых к суперабсорбентам, было установлено, что первоначальная, применявшаяся в испытаниях нагрузка, равная 21 г/см^2 (0,3 фунта/кв. дюйм), более не позволяет выявлять необходимый стандарт свойств, как это требуется для продуктов недержания, соответственно для структуры подгузников с низким содержанием ворсистого материала и высоким содержанием суперабсорбента. В соответствии с этим испытания проводят в настоящее время при сжимающих нагрузках, составляющих 42 г/см^2 (0,6 фунта/кв. дюйм), и предпочтительно при 63 г/см^2 (0,9 фунта/кв. дюйм).

Для удовлетворения постоянно растущего стремления изготавливать предметы личной гигиены и ухода за больными все меньшего размера и более тонкими существует только один путь, а именно, снижать долю объемного ворсистого материала в указанных предметах при одновременном повышении содержания в них суперабсорбента. Исходя из этого, суперабсорбент должен "брать на себя" дополнительные задачи касательно влагопоглощения и влагопереноса, т.е. задачи, которые до сих пор выполнял ворсистый материал.

Комплекс свойств суперабсорбентов, в том числе прежде всего влагопоглощение под давлением, может быть расширен за счет дополнительного поверхностного сшивания, так как при этом подавляется известный феномен "блокирования геля", при котором происходит склеивание набухших полимерных частиц друг с другом, что препятствует дальнейшему поглощению жидкости и ее распределению в подгузнике, прокладке и т.п. В процессе такого дополнительного сшивания карбоксильные группы полимерных молекул сшивают на поверхности частиц суперабсорбента с помощью сшивающих агентов при повышенной температуре. В качестве агентов сшивания применяют среди прочих соли многовалентных металлов, глицидиловые соединения, многоатомные спирты, полиэпоксиды, полиамины, алкиленкарбонаты и полиэтиленгликоли. Стадию сшивания можно также проводить многократно. Известные патенты дают основание сделать вывод, что повышение степени

влагопоглощения под давлением напрямую связано с таким недостатком, как вполне очевидное снижение удерживающей способности. В связи с этим существует потребность в форпродуктах суперабсорбентах, которые при сшивании проявляли бы меньшую тенденцию к снижению показателей удерживающей способности. Кроме того, до настоящего времени не удавалось добиться устойчивой фиксации шитой поверхности на каркасе полимера, вследствие чего механические воздействия на абсорбент большей частью сводили на нет достигаемый эффект.

Для переработки суперабсорбентов в зависимости от целей применения используют различные фракции по крупности частиц. Так, например, для подгузников используют таковые размером от 100 до 800 мкм, для изоляции кабелей - менее 200 мкм. Т.е. в случае применения в кабелях мелкая зернистость суперабсорбента благодаря тенденции к блокированию геля является преимуществом, поскольку тем самым перекрывается доступ воды в кабель, тогда как для подгузников, прокладок и т.п. этот эффект нежелателен, поскольку он препятствует поглощению и распределению жидкости, и по этой причине предпочтительно выбирать фракции с большей крупностью частиц.

Наряду с высоким уровнем удерживающей способности и влагопоглощения под давлением суперабсорбенты должны содержать минимальные количества растворимых компонентов, образующихся как следствие неполноты сшивания во время реакции полимеризации и при применении не полностью удерживаемых в каркасе полимера. Это приводит в конечном счете к снижению способности суперабсорбента к поглощению жидкости и ее распределению в подгузнике, прокладке и т.п. Предельные значения для минимальных количеств растворимых компонентов составляют, как указано в частности в US Re. 32649, 7,5% по истечении 1 часа и 17% по истечении 16 часов. Учитывая требования, предъявляемые сегодня производителями предметов личной гигиены к качеству продуктов и их свойствам, указанные предельные значения для растворимых компонентов следует признать слишком высокими.

Оптимизацию потребительских свойств полимеров-суперабсорбентов реализовывали до настоящего времени прежде всего за счет варьирования типа и количества сшивающих агентов, регулирования значения pH в процессе полимеризации и последующей обработки полимерных частиц, предусматривавшей нанесение покрытия либо дополнительное сшивание поверхности. Однако до настоящего времени не удалось получить суперабсорбенты, которые сочетали бы в себе комплекс таких свойств, как высокая удерживающая способность, высокий AUL-показатель (63 г/см², 0,9 фунта/кв. дюйм) и минимальное содержание растворимых компонентов при одновременно высокой проницаемости гелевого слоя для водных жидкостей под сжимающей нагрузкой, при высокой скорости поглощения и устойчивой структуре шитой поверхности.

В основу международной заявки WO 94/09043 была положена задача получить

новые полимеры-суперабсорбенты с повышенной способностью к поглощению водных жидкостей также при сжимающих нагрузках. Согласно этой заявке в качестве решения указанной задачи предлагаются подвергнутые двукратному сшиванию суперабсорбенты, получение которых на первой стадии предусматривает сшивание в процессе полимеризации с использованием метиленабисакриламида, бис (акриламидо)уксусной кислоты, аллилакрилата, аллилметакрилата, сложных эфиров, соответственно амидов с конечными виниловыми и аллиловыми функциональными группами или высокоэтоксифицированного триметилпропантриакрилата, а на второй стадии нанесение на поверхность образовавшихся полимерных частиц сшивающего агента, после чего осуществляют сшивание. В этом, в принципе, уже известном способе, предпочтительными поверхностно-сшивающими агентами служат полигидроксильные соединения, которые наносят совместно с водой, либо с водой/смесью растворителей и при повышенных температурах (175-230°C) подвергают взаимодействию, предварительно удалив, по крайней мере частично, влагу из полимерного геля, полученного на первой стадии.

Как можно заключить, за счет сочетания одного из названных первичных агентов сшивания со вторичными поверхностно-сшивающими агентами удается получить продукты со специфическими свойствами касательно удерживающей способности и влагопоглощения под давлением, что обеспечивает возможность их эффективного применения в предметах личной гигиены, в которых от полимеров-абсорбентов требуется впитывать значительные количества жидкости и удерживать их также при сжимающих нагрузках.

При анализе результатов проведенных опытов обращает на себя внимание тот факт, что полимеры при одном только хранении при высокой температуре без добавок дополнительного сшивающего агента заметно и резко утрачивают часть своих свойств. Поэтому осуществляют дополнительное сшивание, повторно повышая таким путем влагопоглощающую способность под давлением при 42 г/см² (0,6 фунта/кв. дюйм). Эти AUL-показатели находятся в этом случае в зависимости от примера выполнения, в интервале от 10 до 26 г/г, причем, однако, продукты с максимальными AUL-показателями достигают значений абсорбции лишь в 30 г/г. Достичь значений абсорбции, превышающих 30 г/г, возможно, как указано в примере 3B (абсорбция 35 г/г и AUL-показатель 16,5 г/г), только за счет AUL-показателя в 42 г/см² (0,6 фунта/кв. дюйм). Отсюда очевидно, что продукты, получаемые согласно WO 94/09043 путем особого сочетания сшивающих агентов, никоим образом не отвечают высоким требованиям, предъявляемым в настоящее время к шитым полимерам такого типа, т.е. в отличие от достигаемых в заявке максимальных показателей в 42 г/см² (0,6 фунта/кв. дюйм) на сегодняшний день требуются таковые для более высоких нагрузок, составляющих 63 г/см² (0,9

фунта/кв. дюйм), в сочетании с показателями абсорбции, существенно превышающими 30 г/г.

В международной заявке WO 93/21237 описываются полимеры-суперабсорбенты, сшитые ненасыщенными эфирами полиалкилгликолей, которые затем подвергают процессу нагревания, улучшая при этом их свойства касательно удерживающей способности и влагопоглощения под низким давлением 21 г/см² (0,3 фунта/кв. дюйм) до соответственно 25 г/г. Предпочтительным сшивающим агентом служит этоксилированный триметилпропантриакрилат, причем количество ЭО-звеньев на каждую полигликолевую цепь может составлять от 2 до 7. Согласно выкладкам в этой публикации применение неэтоксилированного или лишь мало этоксилированного триметилпропантриакрилата приводит к существенному ухудшению свойств сшитого с его помощью суперабсорбента.

Аналогично полимерам в WO 94/09043 описанные в вышеуказанной заявке продукты также не отвечают требованиям, предъявляемым в настоящее время в отношении абсорбции при повышенном давлении, равном 63 г/см² (0,9 фунта/кв. дюйм). Из диаграммы на фиг.13 на стр. 8/8 международной заявки WO 93/21237, на которой показана кривая зависимости влагопоглощения под давлением при различных сжимающих нагрузках, совершенно очевидны недостатки описанных в этой публикации полимеров, полученные значения для которых порядка 18 г/г при требуемых сжимающих нагрузках 63 г/см² (0,9 фунта/кв. дюйм) следует признать абсолютно неудовлетворительными. Такой вывод тем более справедлив, что указанные значения были получены на практически неприменимой фракции с крупностью частиц 300-600 мкм, поскольку с ее помощью получают завышенные показатели по сравнению с обычно используемой на практике фракцией с размером частиц от 150 до 800 мкм.

В US Re. 32649 описывается получение непривитых полимеров-суперабсорбентов с высоким объемным содержанием геля, высокой прочностью геля, определяемой модулем сдвига, и низким содержанием растворимых компонентов. Объемное содержание геля согласно указанной публикации составляет по меньшей мере 20 г/г и максимальное содержание растворимых компонентов по истечении 1 часа не превышает 7,5%, а при равновесном состоянии системы этот показатель по истечении 16 часов равен максимум 17%. Построение полимеров осуществляют предпочтительно при низкой концентрации исходной водной смеси от 8 до 24 мас. % из не нейтрализованной акриловой кислоты, а сшивание проводят предпочтительно с помощью N,N'-метиленисакриламида, триметилпропантриакрилата или триаллиламина. Далее измельчают, нейтрализуют, размалывают и сушат.

Предлагаемому в US Re. 32649 способу получения присущи существенные недостатки. Во-первых, вследствие низкой концентрации исходной смеси и продолжительного, в течение нескольких

часов, последующего нагревания полимерного геля имеет место экономически неоправданный низкий выход с единицы объема в единицу времени, а во-вторых, стадия последующей нейтрализации твердого полимерного геля требует чрезвычайно высоких по техническим причинам затрат времени и не может осуществляться на том качественном уровне, какового можно ожидать от этого процесса нейтрализации согласно предшествующему решению. Кроме того, степень нейтрализации подвергнутых такому последующему процессу полимерных гелей, как правило, не является полной и равномерной и часто вследствие неравномерного распределения щелочи они изменяют свою окраску. Неравномерность степени нейтрализации может привести также к значительной качественной неоднородности продукта в целом.

В европейской патентной заявке EP 690077 описан суперабсорбент с повышенным пределом прочности при разрыве, достигаемым за счет применения полиэтиленгликолей и производных, таких, например, как метоксиполиэтиленгликольметакрилаты, используемых в качестве добавок или сомономеров. Суперабсорбенты отличаются тем, что при тесте на диспергирование по отношению к контрольному продукту образуется меньше частиц в пределах <5 мкм. Эти свойства суперабсорбентов к набуханию после механических нагрузок в указанной заявке ничего не говорится. Описанные в заявке суперабсорбенты были получены без использования специальных агентов предварительного сшивания, равно как и без использования поверхностно-сшивающих агентов. Приведенные данные касательно абсорбции под давлением, составляющей по меньшей мере 17 г/г, предпочтительно >20 г/г (AUL-показатель), получены при крайне низких нагрузках порядка 20 г/см² и, исходя из уровня техники, не могут рассматриваться как приемлемые. Суперабсорбенты из уровня техники вот уже продолжительное время проявляют более высокий абсорбционный потенциал при более высоком давлении (63 г/см²), составляющий >20 г/г.

Применение же полиэтиленгликолей для обеспыливания суперабсорбентов известно.

Так, в международной заявке WO 94/22940 описываются полимеры-суперабсорбенты с низким содержанием пыли, которые приобретают это свойство благодаря нанесению на поверхность покрытия из полиола или полиэтиленгликоля и которые обладают влагопоглощающей способностью при низком давлении 21 г/см² (0,3 фунта/кв. дюйм) >20 г/г. Обработка суперабсорбентов субстанциями такого типа уже была описана ранее в WO 93/21237 (стр. 12, строка 15). Однако процесс получения этих полимеров-суперабсорбентов, хотя и обладающих повышенной стойкостью к истиранию и, следовательно, более низким содержанием пыли, предусматривает необходимость в проведении дополнительной стадии.

В уровне техники на сегодняшний день отсутствуют какие-либо предложения по получению суперабсорбентов, обладающих требуемым комплексом свойств, включающим

высокую проницаемость для водных жидкостей, устойчивую структуру сшитой поверхности, высокую удерживающую способность, высокую скорость влагопоглощения, прочный при сжатии гидрогель и низкое содержание растворимых компонентов.

Низкое содержание растворимых компонентов в конечном счете также является предпосылкой для получения суперабсорбентов, которые в соответствии с целями их применения должны обладать необходимым давлением набухания в течение продолжительного периода времени. При наличии более 12% растворимых компонентов суперабсорбент по истечении 16 ч, в течение которых он при практическом применении подвергается сжимающим нагрузкам, например, в подгузнике, утрачивает способность к дальнейшему поглощению жидкости в предусмотренном для него количестве. При применении структур с постоянно снижающимся содержанием ворсистого материала одновременно возрастающей доле суперабсорбента все более важное значение приобретает прежде всего проницаемость гелевого слоя (т.е. в x, y-направлении) в абсорбирующем изделии, содержащем суперабсорбент. Значение этого факта возрастает особенно в тех случаях, когда предусматривается распределение впитываемой жидкости под давлением порядка, например, 50 г/см².

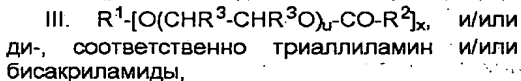
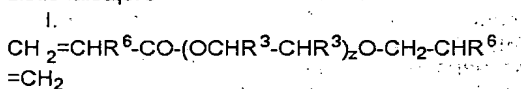
Пригодным для определения проницаемости гелевого слоя в x, y-направлении под давлением является метод определения абсорбции под давлением с помощью имеющего уменьшенную площадь отверстия в дне так называемого АГД-цилиндрического блока. Этот АГД-цилиндрический блок описан в европейской патентной заявке EP 640330 на стр. 14 [испытания абсорбции под давлением (АГД)].

Полимеры-суперабсорбенты, которые должны соответствовать нынешнему уровню техники касательно структуры абсорбирующих изделий, должны способствовать влагопереносу в x, y-направлении, т.е. внутри гелевого слоя, таким образом, чтобы обеспечить в вышеуказанном методе определения достижение максимально высоких показателей абсорбции. Полученные значения путем пересчета сопоставляют затем с соответствующими показателями абсорбции под давлением при одинаковой нагрузке (20 г/см² соответственно 50 г/см²) и указывают степень абсорбции в процентном выражении. Для подгузников с большим содержанием суперабсорбента требуются показатели >50%, причем для АГД-показателя при измерении с уменьшенной площадью поглощения должно быть достаточно значение по меньшей мере 15 г/г.

Исходя из вышеизложенного, в основу изобретения была положена задача получить новые полимеры и разработать способ получения таких полимеров, которые могли бы применяться в качестве суперабсорбентов в предметах личной гигиены и ухода за больными или в каких-либо других областях техники, которые обладали бы более качественным по сравнению с уровнем

техники комплексом свойств, включающем удерживающую способность, влагопоглощение под давлением 63 г/см² (0,9 фунта/кв. дюйм) и низкое содержание растворимых компонентов, и которые благодаря их полимерному составу имели бы эффективную, устойчивую структуру сшитой поверхности и благодаря их проницаемости обеспечивали бы также при сжимающих нагрузках (50 г/см²) оптимальное распределение жидкости в набухом состоянии. Кроме того, предусматривалось, что суперабсорбенты должны обладать высокой скоростью влагопоглощения и высоким давлением набухания.

Неожиданным образом было установлено, что абсорбирующие водные жидкости сшитые полимеры, построенные из частично нейтрализованных, моноэтиленовоенасыщенных, несущих кислотные группы мономеров, необязательно из сополимеризуемых с ними других мономеров, а также необязательно из пригодных для использования в качестве подложки для прививки водорастворимых полимеров, которые получают за счет применения сочетания сшивающих агентов, включающего



где R¹ означает многовалентный C₂₋₁₀алкил,

R² означает линейный либо разветвленный C₂₋₁₀алкил,

R³ означает H, CH₃, C₂H₅,

R⁴ означает H, линейный либо разветвленный C₁₋₁₀алкил,

R⁵ означает CO, CH₂,

R⁶ означает H, CH₃,

x означает 2-6,

y означает 0-15,

v означает 1-45,

z означает 3-20,

и последующего поверхностного сшивания, обладают удерживающей способностью более 30 г/г и

влагопоглощением под давлением 63 г/см² (AUL-показатель 0,9 фунта/кв. дюйм) более 20 г/г, содержание в них растворимых

компонентов по истечении 1 часа составляет менее 6,5%, а по истечении 16 часов менее 10%, и их проницаемость внутри гелевого

слоя обеспечивает коэффициент использования, равный по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 60%

от абсорбционной способности под нагрузкой 50 г/см² в тесте АГД-А_x (абсорбция под

давлением при уменьшенной на x % площади впитываемой поверхности) при по меньшей

мере 15 г/г, предпочтительно по меньшей мере 20 г/г АГД50-А_x. Благодаря

предлагаемой полимерной структуре обеспечивается более эффективная и

устойчивая сшивка между полимером и поверхностно-сшивающим агентом. Это

проявляется в том, что значения

АУЛ-показателя (63 г/см^2) после испытания под нагрузкой для определения стабильности структуры сшитой поверхности (ИСССП) все еще составляют более 18 г/г , а это позволяет сделать вывод об образовании исключительно устойчивой структуры сшитой поверхности и о практически полном взаимодействии с поверхностно-сшивающим агентом.

Применяемые согласно изобретению сшивающие агенты формулы I содержат (мет)аллильную функцию и эфирофункцию (мет)акриловой кислоты, а также расположенную между этими обеими функциональными группами гидрофильную цепь, состоящую по меньшей мере из трех, предпочтительно из 5-20 этиленоксидных фрагментов. Применение смешанных этиленоксидных/пропиленоксидных цепей, которые могут быть получены в виде статистических или блоксополимеров, возможно. Растворимость агента сшивания в полимеризуемом мономерном растворе может регулироваться соответствующим соотношением ЭО/ПО-фрагментов. Агенты сшивания можно получить, например, этерификацией алкоксилированного аллилового спирта, осуществляемой взаимодействием с (мет)акриловой кислотой. В составе сшивающих агентов по изобретению могут содержаться обусловленные спецификой способа получения остаточные количества исходных компонентов, наличие которых тем не менее не оказывает отрицательного воздействия на свойства суперабсорбентов. Сшивающие агенты формулы I или их смеси применяют в количестве 0,1-10 мас. %, предпочтительно 0,05-0,6 мас. % и особенно предпочтительно 0,1-0,4 мас. % в пересчете на общее количество мономеров.

Применяемые согласно изобретению с агентами сшивания мономеры формулы II представляют собой предпочтительно сложные эфиры (мет)акриловой кислоты или простые эфиры (мет)аллилового спирта и полиэтиленгликолей. В одном из предпочтительных вариантов полиоксипропиленгликолевая цепь имеет концевой алкильный остаток. Количество С-атомов в алкильном остатке составляет от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 7 и особенно предпочтительно от 1 до 4. При выборе алкильной группы следует учитывать также поверхностно-активный характер мономера и при необходимости для предотвращения ценообразования, каковое имеет место при осуществлении некоторых способов полимеризации и может существенно затруднить этот процесс, алкильный остаток следует соответствующим образом адаптировать.

Полиоксипропиленгликолевая цепь состоит предпочтительно из этиленоксида и/или пропиленоксида, причем растворимость сшивающего агента в водном мономерном растворе можно регулировать за счет выбора соответствующего соотношения между ЭО и ПО. Число алкилгликолевых фрагментов в цепи составляет от 1 до 45, предпочтительно от 1 до 30 и особенно предпочтительно от 5 до 25. Мономеры формулы II, соответственно их смеси применяют в количестве 0,1-10 мас. %, предпочтительно 0,5-5 мас. % и особенно предпочтительно 1,0-3,5 мас. % в пересчете

на общее количество мономеров. Мономеры формулы II являются коммерчески доступными продуктами, как, например, метилполиэтиленгликольметакрилаты фирмы Interorgana под названием Bisomer MPEG(x)MA ($x=350, 1000, 2000$).

Применяемые согласно изобретению сшивающие агенты формулы III представляют собой сложные эфиры полигидроксильных соединений с ненасыщенными карбоновыми кислотами, алкоксилированных согласно одному из предпочтительных вариантов. В качестве исходных соединений для синтеза сшивающих агентов такого типа предпочтительно используют

C_3 - C_6 полигидроксильные соединения с 2-4 гидроксильными группами, как, например, триметилпропан, глицерин, пентаэритрит, 1,3-пропандиол, пропиленгликоль или 1,4-бутандиол. Если перед процессом этерификации предусматривается

алкоксилрование спирта, то предпочтительно используют этиленоксид. Предпочтение отдают использованию алкоксилированных полигидроксильных соединений, где нижний предел значения $n=1$, особенно предпочтительно при нижнем

пределе значения $n=3$. В качестве кислотного компонента предпочтительно используют (мет)акриловую кислоту. В другом предпочтительном варианте сшивающего агента формулы III применяют ди(мет)акрилат полиэтиленгликоля. В одном из особенно

предпочтительных вариантов сшивающего агента формулы III применяют ди-, соответственно триаллиламин и/или N,N-метиленабисакриламид и/или бисакриламидоуксусную кислоту. Смеси названных последними агентов сшивания с

вышеназванными эфирами карбоновых кислот полигидроксильных соединений также обладают высокой эффективностью. Сшивающие агенты формулы III, соответственно их смеси применяют в

количестве 0,01-10 мас. %, предпочтительно 0,05-0,6 мас. % и особенно предпочтительно 0,05-0,3 мас. % в пересчете на общее количество мономеров.

Предлагаемые согласно изобретению сшивающие агенты формулы III частично являются коммерчески доступными

продуктами, как, например, триметилпропаноксэтилаттриакрилат фирмы Cray Valley, известный под названием Sartomer SR 415 (20ЭО), Craynor 435 (15ЭО), Sartomer RO 208 (9ЭО), Sartomer 454 (3ЭО),

соответственно пентаэритритоксэтилаттетраакрилат под названием Craynor SR 494 (5ЭО) и Servocure RTT 192 (5ЭО) фирмы Servo Delden BV, глицеринэтоксилаттриакрилат (5,5ЭО) под названием Sartomer 921 и

глицеринпропоксилаттриакрилат под названием Sartomer 9021 фирмы Cray Valley, а также полиэтиленгликоль-400-диаакрилат под названием Craynor SR 344,

соответственно полиэтиленгликоль-600-диметакрилат под названием Craynor SR 252 той же фирмы Cray Valley.

Неожиданным образом было установлено, что предлагаемое сочетание агентов сшивания и мономеров обеспечивает возможность взаиморастворимости сшивающих компонентов, растворимых и

нерастворимых в водном мономерном растворе. Благодаря этому создана также возможность для применения таких агентов сшивания, которые по причине их недостаточной растворимости обычно либо совсем не могут использоваться, либо могут использоваться лишь в крайне ограниченных количествах.

В еще одном предпочтительном варианте выполнения существенные преимущества при сшивании суперабсорбентов по изобретению обеспечивает применение смесей из высоко- и низкоалкоксиллированных сшивающих агентов/мономеров формул I, II и III.

Применяемый согласно изобретению абсорбирующий водные жидкости полимер получают полимеризацией этиленовоненасыщенных, несущих кислотные группы мономеров, например, из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, винилуксусной кислоты, малеиновой кислоты, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, винилсульфоновой кислоты, (мет)аллилсульфоновой кислоты, соответственно их смесей в присутствии используемого сочетания сшивающие агенты/мономеры, включающего компоненты I, II и III. Доля этих кислотных мономеров в мономерной смеси составляет 55-99 мас. %.

Степень нейтрализации кислотных мономеров составляет по меньшей мере 25 мол. %, предпочтительно по меньшей мере 50 мол. % и особенно предпочтительно 50-80 мол. %, и в этом случае они представлены, например, в виде натриевой, калиевой или аммониевой соли, соответственно в виде их смесей. Реакцию нейтрализации осуществляют либо за счет добавок соответствующих гидроксидов щелочных металлов, соответственно аммония, либо с помощью соответствующих карбонатов или гидрокарбонатов.

При необходимости для модифицирования их свойств полимеры по изобретению могут содержать в своем составе другие сомономеры, сополимеризуемые с несущими кислотные группы мономерами. В качестве таких сомономеров могут служить, например, (мет)акриламид, (мет)акрилнитрил, винилпирролидон, винилацетамид, гидроксизтилакрилат, алкиламиноалкил(мет)акрилаты, алкиламинопропилакриламиды, хлорид акриламидопропилтриметиламмония либо их смеси. Количество таких сомономеров не должно превышать 40 мас. %, поскольку при определенных условиях они могут оказать отрицательное воздействие на набухаемость суперабсорбента.

Полимеры по изобретению могут содержать в качестве подложки для прививки водорастворимые полимеры в количестве до 30 мас. %. К таковым относятся среди прочих частично либо полностью омыленные поливиниловые спирты, крахмал или производные крахмала, целлюлоза или производные целлюлозы, полиакриловые кислоты, полигликоли или их смеси. Молекулярную массу полимеров, добавляемых в качестве подложки для прививки, следует выбирать в соответствии со спецификой условий, в которых проводят полимеризацию. Так, например, в случае полимеризации в водном растворе по

причине вязкости полимерного раствора может оказаться необходимым использовать полимеры лишь с низкой или средней молекулярной массой, тогда как при суспензионной полимеризации этот фактор играет второстепенную роль.

Наряду с полимерами, получаемыми полимеризацией частично нейтрализованной акриловой кислоты с одновременным сшиванием, применяют предпочтительно также такие, которые содержат дополнительные количества сополимеризованного прививкой крахмала или поливинилового спирта.

Суперабсорбенты по изобретению получают в принципе с помощью двух способов.

Согласно первому из этих способов частично нейтрализованную акриловую кислоту в водном растворе в присутствии сочетания сшивающие агенты/мономеры, включающего компоненты I, II и III, а также необязательно добавки полимеров, переводят путем радикальной полимеризации в гель, который затем измельчают, сушат, размалывают, сшивают и просеивают с получением частиц требуемой крупности. Полимеризацию в растворе можно осуществлять в непрерывном или периодическом режиме. В патентной литературе представлены широкий спектр возможностей варьирования касательно концентрационных соотношений, температур, типа и количества инициаторов, равно как и целый ряд возможностей конечного сшивания. Типичные способы описаны в следующих патентных публикациях, которые включены в настоящее описание в качестве ссылки в части, касающейся способа получения согласно изобретению: US 4076663, US 4286082, DE 2706135, US 4076663, DE 3503458, DE 4020780, DE 4244548, DE 4323001, DE 4333056, DE 4418818.

Второй способ представляет собой инверсную суспензионную и эмульсионную полимеризацию. В этих процессах водный, частично нейтрализованный раствор акриловой кислоты с помощью антикоагулянтов и/или эмульгаторов диспергируют в гидрофобном, органическом растворителе и введением соответствующих инициаторов инициируют радикальную полимеризацию. Сшивающие агенты при этом либо растворяют в мономерном растворе и дозируют их добавки вместе с последним, либо их добавляют отдельно и при необходимости в определенной последовательности. Добавление необязательно используемых полимерных подложек для прививки осуществляют через мономерный раствор или же непосредственным введением в масляную фазу. По завершении процесса полимеризации воду из реакционной смеси удаляют азеотропной перегонкой и полимерный продукт отфильтровывают. Поверхностное сшивание полимерных частиц может осуществляться как в суспензии, так и в последующем с использованием в этих целях выделенного полимерного порошка.

Принцип осуществления такого способа описан, например, в патентных публикациях US 4340706, DE 3713601, DE 2840010 и включен тем самым в настоящее описание в

RU 2 193 045 C2

RU 2 193 045 C2

качестве ссылки в части, касающейся способа получения согласно изобретению.

Сшивающие агенты часто вводят предпочтительно также в виде раствора в воде, в органических растворителях или в смесях этих последних, прежде всего в тех случаях, когда агенты сшивания используют в небольших количествах. Пригодными для нанесения сшивающих агентов смесительными аппаратами являются, например, мешалка Паттерсона-Келли, турбулентная мешалка DRAIS, мешалка Ледиге, мешалка Руберга, шнековая мешалка, дисковая мешалка и мешалка с псевдоожженным слоем, а также работающие в непрерывном режиме вертикальные мешалки, в которых порошок быстро и интенсивно перемешивается с помощью вращающихся лопастей (мешалка Шуги). После смешения агентов конечного сшивания с предварительно сшитым полимером для осуществления реакции сшивания, проводят нагревание до температур в интервале от 120 до 250°C, предпочтительно до 135-200°C и особенно предпочтительно до 150-185°C. Продолжительность такой термообработки ограничена пределом, при котором вследствие перегрева начинается разрушение требуемых свойств суперабсорбента.

Получаемые согласно изобретению суперабсорбенты обладают таким набором положительных свойств, которого до настоящего времени не удавалось достичь. Благодаря эффективному воздействию, достигаемому за счет применения сочетания сшивающих агентов/мономеров, имеющуюся до начала процесса сшивания высокую удерживающую способность полимера удается стабилизировать настолько, что после сшивки поверхности эта удерживающая способность все еще остается на уровне, превышающем 30 г/г.

По завершении влагопоглощения, скорость которого составляет менее 40 с, предпочтительно менее 35 с и особенно предпочтительно менее 30 с, набухшие частицы геля отличаются тем, что остаются сухими на ощупь, т.е. их поверхность продолжает оставаться сухой и неклеякой, тогда как при недостаточном полном сшивании/конечном сшивании наблюдается противоположная картина. Указанное преимущество дополняется еще и тем, что одновременно с высокой удерживающей способностью удается снизить до предельно низкого уровня содержание растворимых компонентов, количество которых составляет по истечении 1 часа менее 6,5%, предпочтительно менее 5%, соответственно по истечении 16 часов менее 10%, предпочтительно менее 8%. Влагопоглощение под давлением (AUL-показатель) 63 г/см² (0,9 фунта/кв. дюйм) превышает 20 г/г, предпочтительно более 23 г/г и особенно предпочтительно более 25 г/г.

Благодаря применяемому согласно изобретению сочетанию сшивающих агентов/мономеров суперабсорбенты приобретают исключительно высокую проницаемость для жидкостей в набухом состоянии при сжимающих нагрузках. Предлагаемое сочетание сшивающих

агентов/мономеров обеспечивает эффективное сшивание: поверхности полимера при одновременно достигаемой устойчивости ее сшитой структуры. Это обеспечивает возможность получать такие суперабсорбенты, которые после теста, проводившегося при соответствующей нагрузке для испытания стабильности структуры сшитой поверхности (ИСССП), все еще имели AUL-показатели (при 63 г/см²) по меньшей мере 18 г/г, предпочтительно более 20 г/г и особенно предпочтительно более 22 г/г.

Давление набухания полимеров по изобретению высокое и по истечении 20 мин (время измерения) составляет по меньшей мере 600 г, предпочтительно по меньшей мере 800 г и особенно предпочтительно более 900 г.

Предлагаемые согласно изобретению гидрофильные суперабсорбенты могут найти самое широкое применение во всех случаях, когда требуется абсорбировать водные жидкости. В качестве примеров можно назвать, в частности, общеизвестное применение суперабсорбентов в предметах личной гигиены и ухода за больными, где их используют в виде подгузников для маленьких детей и для продуктов недержания у взрослых, в женских прокладках, в пластырях для ран, в упаковках для продуктов питания, в аграрной области, конкретно в растениеводстве, в изоляциях кабелей, в абсорбирующих структурах из бумаги, водорастворимых полимеров и термопластичных синтетических материалов и пенопластов, а также в качестве наполнителей действующих веществ, предназначенных для постепенного, замедленного высвобождения последних в окружающую среду.

В нижеследующих примерах подробнее поясняются получение и свойства полимеров по изобретению, а в разделе "Методы испытаний" описывается методика определения свойств суперабсорбентов.

Методы испытаний

1. Удерживающая способность

Удерживающую способность определяют по методу, описанному в европейской патентной заявке EP 514724 (стр. 4, строки 6-22).

2. Влагопоглощение под давлением (AUL-показатель)

Влагопоглощение под давлением (AUL-показатель) определяют по методу, описанному в европейской патентной заявке EP 514724 (стр. 4, строки 23-28). Показатель AUL 63 определяют при давлении 63 г/см² (0,9 фунта/кв. дюйм), а показатель AUL 21 (0,3 фунта/кв. дюйм) при 21 г/см².

3. Растворимые компоненты (РК)

Количество растворимых компонентов (по истечении 1 ч и 16 ч) определяют в соответствии с тем, как это описано в патенте США 4654039, с тем отличием, что в качестве испытуемой жидкости вместо синтетической мочи используют 0,9%-ный раствор поваренной соли.

4. Остаточные мономеры (ОМ)

Содержание остаточных мономеров (ОМ) выявляют, используя фильтр, полученный после определения количества растворимых компонентов, посредством ЖХВР и по способу определения внутреннего стандарта.

5. Давление набухания (ДН)

Давление набухания определяют с помощью анализатора Stevens-LFRA Texture Analyser (установка: скорость: 1 мм/с; расстояние: 00, позиция "Hold"). С этой целью в измерительный цилиндр высотой 7,4 см и диаметром 2,7 см в точной дозировке загружают 0,500 г порошка (фракция частиц размером 300-600 мкм) и смешивают с 10 мл 0,9%-ного раствора поваренной соли. Затем в этот цилиндр вставляют второй измерительный цилиндр меньшего размера (высота 3,5 см, диаметр 2,5 см) таким образом, чтобы его дно было погружено на 12 мм ниже уровня загруженного в первый цилиндр образца. При разбухании геля вставленный измерительный цилиндр выталкивается вверх, прижимаясь к двухполупериодному динамометрическому элементу, и при этом соответствующие значения отсчитываются на приборе в граммах. Давление набухания (ДН) измеряют через различные промежутки времени.

6. Абсорбция под давлением при уменьшенной площади впитывающей поверхности (АПД-А_x)

С помощью этого теста определяют способность суперабсорбента впитывать при заданном давлении жидкость из резервуара. Тест проводят с помощью цилиндрического блока с уменьшенной площадью впитывающей поверхности. В отличие от обычного метода определения абсорбции под давлением (АПД) в данном случае учитывается также влагоперенос в ху-направлении (проницаемость) в гелевом слое. В качестве цилиндрического блока при проведении измерений используют измерительную аппаратуру, описанную в европейской патентной заявке EP 640330, стр. 14. Указанную аппаратуру несколько модифицируют, нанося на часть сетчатого дна непроницаемое для жидкости покрытие. Посредине сетчатого дна, а именно, в его центре оставляют круглое отверстие, через которое происходит влагопоглощение. Остальная площадь впитывания может составлять, например, 9, 14, 17, 25, 34 или 60% от первоначальной площади, равной 28,27 см². Площадь впитывающей поверхности в процентном выражении в пересчете на таковую, обычно используемую в АПД-тесте и равную 28,27 см², указана в виде индекса А_x.

- АПД-А₉ (поверхность впитывания диаметр 18 мм)

- АПД-А₁₄ (поверхность впитывания диаметр 23 мм)

- АПД-А₁₇ (поверхность впитывания диаметр 25 мм)

- АПД-А₂₅ (поверхность впитывания диаметр 30 мм)

- АПД-А₃₄ (поверхность впитывания диаметр 35 мм)

- АПД-А₆₀ (поверхность впитывания диаметр 46,5 мм).

Суперабсорбент в количестве 0,900±0,005 г максимально равномерно распределяют по ситовой ткани на дне пластикового цилиндра (диаметр 6 см, высота 5 см, ситовая ткань: 400 меш=37 мкм) и устанавливают груз определенного веса. Нагрузка составляет 20 г/см², соответственно

50 г/см². Подготовленный таким образом цилиндр (собственно - плексигласовый цилиндр с ситовой тканью уменьшенной площади, суперабсорбентом, крышкой и грузом) взвешивают и устанавливают на покрытый фильтровальной бумагой (фирма Schleicher und Schuell, Schwarzsoand 589; Ø=11 см) и пропитанный жидкостью фильтровальный диск (Ø=12 см, пористость =0; например, коробчатый керамический фильтр Duran). Фильтровальный диск погружен в жидкость до его поверхности. Как правило, при этом используют 0,9%-ный раствор NaCl, однако в экспериментах можно использовать также и другие растворы, как, например, синтетическая моча. При этом следует избегать перелива жидкости.

Далее суперабсорбент выдерживают некоторое время, в течение которого происходит впитывание. Как правило, такая выдержка составляет 60 мин, однако допустима и другая продолжительность. Путем повторного взвешивания цилиндра можно определить абсорбцию под давлением при уменьшенной площади впитывающей поверхности (АПД-А_x). В каждом случае рекомендуется проводить все эксперименты по меньшей мере дважды. Для расчета поглощающей способности в процентах определяют также полный (т.е. без уменьшения площади поверхности) АПД-показатель при соответствующей нагрузке. Показатель АПД-А_x при уменьшенной площади поверхности рассчитывают по следующей формуле:

$$\{ \text{АПД-А}_x \} = \frac{B-A}{E} \text{ [г/г]}$$

$$\text{Поглощающая способность} = \frac{\{ \text{АПД-А}_x \} \cdot 100}{\text{АПД}} \text{ [\%]}$$

где { АПД-А_x } означает абсорбцию под давлением при уменьшенной площади впитывающей поверхности [г/г];

А - означает вес цилиндра перед впитыванием [г];

В - означает вес цилиндра после впитывания [г];

Е - означает собственный вес суперабсорбента [г].

7. Исследование стабильности сшитой структуры поверхности (ИСССП)

Открытый с одной стороны полый цилиндр из корунда с внутренним диаметром приблизительно 8 см и той же высотой до дна 8 см заполняют 20 г порошкообразного суперабсорбента и примерно 130 г корундовых частиц цилиндрической формы диаметром 1,27 см и той же длиной 1,27 см и вращают со скоростью 150 об/мин. По истечении 10 мин эксперимент прекращают и определяют абсорбцию под давлением (AUL 63).

8. Скорость влагопоглощения (СВ)

В этом тесте измеряют время, в течение которого 1 г суперабсорбента впитывает 20 г 0,9%-ного раствора поваренной соли при комнатной температуре. Проведение этого испытания описано в европейской патентной заявке EP 443627, стр. 12, в разделе "Free-Swell-Rate".

Примеры

Сравнительный пример 1

а) 400 кг/ч 33%-ного мономерного

раствора, содержащего частично нейтрализованную едким натром до 70 мол. % акриловую кислоту, 3,5 мас. % (в пересчете на акриловую кислоту) метоксиполиэтиленгликоль(22ЭО)метакрилат а, 0,35 мас. % (в пересчете на акриловую кислоту) триметилпропантриакрилата и 0,4 мас. % карбоната натрия (в пересчете на акриловую кислоту) непрерывно продувают азотом и при 4-5°C смешивают со следующими растворами катализаторов: 100 част./млн пероксида водорода, 150 част./млн пероксидисульфата натрия и 100 част./млн дигидрохлорида азиоизобутироамида. Для осуществления непрерывной полимеризации с помощью бесконечной ленты добавляют 15 част./млн аскорбиновой кислоты. По истечении 40 минут полимеризации образовавшийся гель измельчают и сушат на ленточной сушилке при температуре воздуха 160°C. После размалывания и отбора просеиванием частиц размером 150-850 мкм полимер помещают на промежуточное хранение.

Свойства форпродукта

Удерживающая способность - 39,5 г/г

Количество растворимых компонентов по истечении 1 часа - 9,3%

Количество растворимых компонентов по истечении 16 часов - 14,1%

б) Сшивание форпродукта

Полученный в сравнительном примере 1а) порошкообразный полимер при объемном расходе 80 кг/ч помещают в лопастную мешалку (2000 об/мин) и непрерывно наносят на него распылением 1,5% раствора из 1 части этиленкарбоната и 2 частей воды, после чего нагревают в лопастной мешалке с обогреваемыми лопастями.

Температура пара - 190°C

Площадь нагрева - 1,6 м²

Средняя продолжительность - 20 мин

После охлаждения продукта проводят просеивание, отбирая частицы размером 850 мкм.

Свойства сшитого продукта

Удерживающая способность - 33,5 г/г

AUL-показатель (21 г/см²) - 31 г/г

AUL-показатель (63 г/см²) - 18 г/г

Количество растворимых компонентов по истечении 1 часа - 6,4%

Количество растворимых компонентов по истечении 16 часов - 11,0%

СВ - 33 с

AUL-показатель (63 г/см²) согласно методу ИСССП - 12 г/г

ДН (20') - 496 г

Сравнительный пример 2

а) Аналогично примеру 1а) 400 кг/ч 33%-ного мономерного раствора из частично нейтрализованной едким натром до 70 мол. % акриловой кислоты и 0,3 мас. % 15ЭО-триметилпропантриакрилата в непрерывном режиме иницируют, полимеризуют и перерабатывают с получением в результате порошкообразной смолы.

Удерживающая способность - 42 г/г

Количество растворимых компонентов по истечении 1 часа - 12,0%

Количество растворимых компонентов по истечении 16 часов - 19,5%

б) Сшивание

Полученный в сравнительном примере 2а)

порошкообразный полимер подвергают обработке аналогично сравнительному примеру 1б).

Полученный продукт имеет следующие свойства.

5 Удерживающая способность - 31 г/г

AUL-показатель (21 г/см²) - 30 г/г

AUL-показатель (63 г/см²) - 17 г/г

Количество растворимых компонентов по истечении 1 часа - 6,5%

10 Количество растворимых компонентов по истечении 16 часов - 20,5%

СВ - 62 с

AUL-показатель (63 г/см²) согласно методу ИСССП - 12 г/г

ДН (20') - 528 г

15 Пример 1

а) Аналогично сравнительному примеру 1а) раствор частично нейтрализованной до 70 мол. % акриловой кислоты, содержащий (в пересчете на акриловую кислоту) 3,5% метоксиполиэтиленгликоль(22ЭО)метакрилат а, 0,2% триметилпропантриакрилата, 0,3% моноаллилового эфира

полиэтиленгликоля(10ЭО) и акриловой кислоты, полимеризуют и перерабатывают, получая в результате порошкообразную смолу со следующими свойствами.

25 Удерживающая способность - 41 г/г

Количество растворимых компонентов по истечении 1 часа - 6,1%

Количество растворимых компонентов по истечении 16 часов - 9,5%

30 б) Сшивание

Полученный в примере 1а) порошкообразный полимер подвергают обработке аналогично сравнительному примеру 1б), получая продукт со следующими свойствами.

35 Удерживающая способность - 34 г/г

AUL-показатель (21 г/см²) - 34 г/г

AUL-показатель (63 г/см²) - 25,5 г/г

Количество растворимых компонентов по истечении 1 часа - 4,8%

40 Количество растворимых компонентов по истечении 16 часов - 9,4%

СВ - 30 с

AUL-показатель (63 г/см²) согласно методу ИСССП - 19 г/г

ДН (20') - 810 г

45 Пример 2

а) Аналогично сравнительному примеру 1а) 400 кг/ч частично нейтрализованного до 70 мол. % раствора акриловой кислоты, содержащего (в пересчете на акриловую кислоту) 3,5%

50 метоксиполиэтиленгликоль(22ЭО)метакрилат а, 0,2% триметилпропантриакрилата и 0,4% моноаллилового эфира и акриловой кислоты, полимеризуют, сушат, размалывают и

отбирают просеиванием фракцию с зернистостью 150-850 мкм.

55 Удерживающая способность - 38,5 г/г

Количество растворимых компонентов по истечении 1 часа - 5,8%

Количество растворимых компонентов по истечении 16 часов - 7,6%

60 б) Сшивание

На полученный в примере 2а) полимер аналогично сравнительному примеру 1б) наносят покрытие и подвергают термообработке.

Продукт имеет следующие характеристики.

Удерживающая способность - 32 г/г
AUL-показатель (21 г/см²) - 33,5 г/г
AUL-показатель (63 г/см²) - 25,5 г/г
Количество растворимых компонентов по истечении 1 часа - 4,8%

Количество растворимых компонентов по истечении 16 часов - 7,0%
СВ - 33 с

AUL-показатель (63 г/см²) согласно методу ИСССП - 20 г/г

ДН (20') - 960 г

Пример 3 (кодový номер W 75067)

а) Аналогично сравнительному примеру 1а) 400 кг/ч частично нейтрализованного до 70 мол. % раствора акриловой кислоты, содержащего (в пересчете на акриловую кислоту) 3,5% метоксиполиэтиленгликоль(22ЭО)метакрилат.

а, 0,3% 3ЭО-триметилолпропантриакрилата и 0,4% моноаллилового эфира

полиэтиленгликоля (10ЭО) и акриловой кислоты, полимеризуют, добавляя указанные в сравнительном примере 1а) инициаторы. Полученный гель измельчают, сушат, размалывают и отбирают просеиванием фракцию частиц крупностью 150-850 мкм.

Анализ свойств форпродукта дал следующие результаты.

Удерживающая способность - 36 г/г

Количество растворимых компонентов по истечении 1 часа - 5,0%

Количество растворимых компонентов по истечении 16 часов - 6,6%

б) Сшивание

Аналогично сравнительному примеру 1б) 80 кг/ч полимера из примера 3а) смешивают с 1,5% раствора этиленкарбоната, после чего нагревают в лопастной мешалке.

Полученный полимер имеет следующие характеристики.

Удерживающая способность - 32 г/г

AUL-показатель (21 г/см²) - 34 г/г

AUL-показатель (63 г/см²) - 24 г/г

Количество растворимых компонентов по истечении 1 часа - 2,7%

Количество растворимых компонентов по истечении 16 часов - 6,8%

СВ - 28 с

AUL-показатель (63 г/см²) согласно методу ИСССП - 18 г/г

В примерах 4-20 и в сравнительных примерах 3-8 полимеризацию и сшивание осуществляют по следующей методике и со следующей общей рецептурой.

В пластмассовом сосуде цилиндрической формы приготавливают полимеризационную смесь в количестве 1000 г. С этой целью смешивают 280 г акриловой кислоты и предназначенные для последующего использования сшивающие агенты, сомономеры и другие компоненты в 100% полностью обессоленной (деминерализованной) воде. При перемешивании и охлаждении частично нейтрализуют 50%-ным едким натром, пока степень нейтрализации не достигнет 70%.

Далее раствор охлаждают до 7-8°C и барботируют азотом до того момента, когда содержание кислорода в мономерном растворе снизится до показателя менее 0,2 част./млн. Затем добавляют 100 част./млн ди-гидрохлорида азо-бис(2-амидинопропана), растворенных в 10 г полностью обессоленной воды, 300 част./млн персульфата натрия,

растворенных в 6 г полностью обессоленной воды, 70 част./млн пероксида водорода (35%-ного), растворенных в 1 г полностью обессоленной воды. Затем добавлением 9 част./млн аскорбиновой кислоты, растворенных в 2 г воды, инициируют начало реакции, после чего происходит заметное повышение температуры. По завершении полимеризации гелеобразный полимерный блок измельчают, пропускают через червячный экструдер и сушат. В завершение полимер размалывают и отбирают просеиванием фракцию с зернистостью 150-800 мкм.

Сшивание

100 г отобранного полимера при интенсивном перемешивании смешивают с раствором из 0,5 г этиленкарбоната, 2 г полностью обессоленной воды и 4 г ацетона, после чего в течение 25 минут нагревают в печи до температуры 180°C.

Состав суперабсорбентов касательно содержания сшивающих агентов, сомономеров и других компонентов, а также свойства продуктов представлены в табл. 1-3.

Из данных табл. А очевидно, что в примерах, поясняющих изобретение, получают полимеры, обладающие комплексом отличных свойств.

Удерживающая способность - >30 г/г

Абсорбция под давлением (49 г/см²) - >20 г/г

Абсорбция под давлением (63 г/см²) согласно методу ИСССП - >18 г/г

Скорость влагопоглощения - <40 с

Количество растворимых компонентов (16 ч) - <10%

Давление набухания (20 мин) - >800 г

Как очевидно из сравнительных примеров, варьирование количества агентов сшивания хотя и приводит к улучшению некоторых показателей в целом, однако не обеспечивает получения того комплекса отличных свойств, которым обладают полимеры согласно изобретению.

Примеры 21-24

Аналогично примеру 1 проводили другие опыты с использованием следующих сочетаний сшивающие агенты/мономер, где количества указаны в мас. % по отношению к акриловой кислоте (см. табл.А).

Примеры 25-30

Согласно общей рецептуре, представленной в примерах 4-20, получали другие полимеры-суперабсорбенты по изобретению с применением триаллиллина в качестве сшивающего компонента формулы III. В примере 27 после нейтрализации акриловой кислоты добавляли 0,4 г карбоната натрия.

Результаты опытов представлены в табл.

4. Пример 31

Согласно общей рецептуре, представленной в примере 1, проводили опыт, где применяли сочетание сшивающие агенты/мономер, включавшее 2,5 мас. % метоксиполиэтиленгликоль(22ЭО)метакрилат, а, 0,35 мас. % моноаллилового эфира полиэтиленгликоля(10ЭО) и акриловой кислоты и 0,12 мас. % триаллиллина. Форпродукт имел удерживающую способность 38 г/г, сшитый продукт имел удерживающую способность 32,5 г/г, AUL-показатель (63 г/см²) 26,5 г/г,

AUL-показатель согласно методу ИСССП 20 г/г, давление набухания 1340 г (после 20"), соответственно 1080 г (по истечении 2 ч) и содержал 6,4% растворимых компонентов (по истечении 16 ч).

Сравнительный пример 9 и примеры 32-34. Указанные примеры подтверждают, что благодаря использованию метакрилата метоксиполиэтиленгликоля в качестве сомономера удается улучшить проницаемость набухшего гелевого слоя. Результаты представлены в табл. 5.

Пример 32

Согласно общей рецептуре, представленной в примере 1, проводили опыт, где применяли сочетание сшивающие агенты/мономеры, включавшее 1 мас. % метоксиполиэтиленгликоль(17ЭО)метакрилат а, 0,3 мас. % моноаллилового эфира полиэтиленгликоля(10ЭО) и акриловой кислоты и 0,1 мас. % 3ЭО-триметилпропантриакрилата. Форпродукт имел удерживающую способность 37,5 г/г, сшитый продукт имел удерживающую способность 32,5 г/г, AUL-показатель (63 г/см²) 23,5 г/г и содержал 8,5% растворимых компонентов (по истечении 16 ч).

Пример 33

Согласно общей рецептуре, представленной в примере 1, проводили опыт, где применяли сочетание сшивающие агенты/мономеры, включавшее 2 мас. % метоксиполиэтиленгликоль(17ЭО)метакрилат а, 0,3 мас. % моноаллилового эфира полиэтиленгликоля(10ЭО) и акриловой кислоты и 0,1 мас. % 3ЭО-триметилпропантриакрилата. Форпродукт имел удерживающую способность 37,5 г/г, сшитый продукт имел удерживающую способность 31,5 г/г, AUL-показатель (63 г/см²) 24,5 г/г и содержал 8,5% растворимых компонентов (по истечении 16 ч).

Пример 34

Согласно общей рецептуре, представленной в примере 1, проводили опыт, где применяли сочетание сшивающие агенты/мономеры, включавшее 3 мас. % метоксиполиэтиленгликоль(17ЭО)метакрилат а, 0,3 мас. % моноаллилового эфира полиэтиленгликоля(10ЭО) и акриловой кислоты и 0,1 мас. % 3ЭО-триметилпропантриакрилата. Форпродукт имел удерживающую способность 39 г/г, сшитый продукт имел удерживающую способность 32 г/г, AUL-показатель (63 г/см²) 23,5 г/г и содержал 6,5% растворимых компонентов (по истечении 16 ч).

Сравнительный пример 9

Согласно общей рецептуре, представленной в примере 1, проводили опыт, где применяли сочетание сшивающие агенты/мономеры без использования метоксиполиэтиленгликоль(17ЭО)метакрилат а, включавшее 0,3 мас. % моноаллилового эфира полиэтиленгликоля(10ЭО) и акриловой кислоты и 0,1 мас. % 3ЭО-триметилпропантриакрилата. Форпродукт имел удерживающую способность 33 г/г, сшитый продукт имел удерживающую способность 32 г/г, AUL-показатель (63 г/см²) 19,5 г/г и содержал 7,6% растворимых компонентов (по

истечении 16 ч).

Сравнительные примеры 10-12

Показатель АПД50-А₃₄ определяли на коммерчески доступных суперабсорбентах. Полученные значения подтверждают, что показатели для этих продуктов не достигают предельных значений, которые требуются согласно настоящему изобретению (см. табл. 6).

Ниже описываются в соответствии с индексами формул I-III или в соответствии с отдельными таблицами сшивающие агенты и мономеры, примененные в примерах:

К табл. 1:

TMPTA-3EO: триакрилат

триметилпропана, этоксилированного 3 молями ЭО, должен быть отнесен к формуле III, где R² обозначает аллильный остаток акрилата, R³ обозначает водород, и имеет значение 3 и x имеет значение 3.

AA-10EO-MA: метакриловый эфир аллилового спирта, этоксилированного 10 молями ЭО, должен быть отнесен к формуле I, где R³ обозначает водород, R⁶ обозначает метил метакрилата и z имеет значение 10.

AA-10EO-A: акриловый эфир аллилового спирта, этоксилированного 10 молями ЭО, должен быть отнесен к формуле I, причем все сказанное об AA-10EO-MA остается действительным с тем отличием, что R⁶ обозначает водород.

MPEG1000MA:

метоксиполиэтиленгликольметакрилат (22 моля ЭО) должен быть отнесен к формуле II, где R³ обозначает водород, R⁴ обозначает метил метоксигруппы, R⁵ обозначает CO, R⁶ обозначает метил метакрилата и v равно 22.

MAC13/20:

C13-полиэтиленгликольметакрилат (20 моля ЭО) должен быть отнесен к формуле II, где R³ обозначает водород, R⁴ обозначает алкильный остаток

C13-полиэтиленгликоля, R⁵ обозначает CO, R⁶ обозначает метил метакрилата и v равно 20.

К табл. 2:

PE-5EO-TA:

пентаэритрит-пентаэтоксилат-тетраакрилат должен быть отнесен к формуле III, где R¹ обозначает углеводородный остов пентаэритрита, R² обозначает алкенильную группу акрилата, R³ обозначает водород, и равно 5 и x равен 4.

MAPEG-MA:

метакрилополиэтиленгликольметакрилат (15 молей ЭО) должен быть отнесен к формуле II, причем его структура соответствует структуре MPEG1000MA до значения v=15.

К табл. 3:

TMPTA-15EO: триакрилат

триметилпропана, этоксилированного 15 молями ЭО, должен быть отнесен к формуле III, причем сказанное о TMPTA-3EO действительно и для TMPTA-15EO до значения u=15.

MPEG350MA: метакриловый эфир метоксиполиэтиленгликоля с 8 молями ЭО должен быть отнесен к формуле II, причем MPEG350MA соответствует MPEG1000MA до значения v=8.

MPEG2000MA: метакриловый эфир метоксиполиэтиленгликоля с 45 молями ЭО

должен быть отнесен к формуле II, причем сказанное о MPEG350MA действительно и для MPEG200MA до значений $v=45$.

К табл. 4:

TMPTA: триметилпропантриакрилат должен быть сопоставлен с формулой III, где R^1 обозначает углеводородный остов триметилпропана, R^2 обозначает алкениловый остаток акрилата, и равно 0 и x равен 3.

PEG600DA: диакриловый эфир полиэтиленгликоля с молекулярной массой 600 должен быть отнесен к формуле I, где R^3 обозначает водород, R^6 обозначает водород и z равен 14.

AA-10EO-A: акриловый эфир аллилового спирта, этоксилированного 10 молями ЭО, уже описан в разделе, относящемся к табл. 1.

MPEG1000MA: метакриловый эфир метоксиполиэтиленгликоля с 22 молями ЭО уже описан в разделе, относящемся к табл. 1.

Формула изобретения:

1. Абсорбирующий водные жидкости сшитый полимер, построенный из частично нейтрализованных мономеров, содержащих моноэтиленово ненасыщенные кислотные группы, отличающийся тем, что он получен с применением смеси сшивающих агентов с мономером, состоящей из:

I. $CH_2=$

$CR^6-CO(OCHR^3-CHR^3)_zO-CH_2-CR^6=CH_2$ сшивающий агент,

II. $CH_2=CR^6-R^5-(OCHR^3-CHR^3)_nOR^4$ - мономер,

III. $R^1-[O(CHR^3-CHR^3O)]_x-CO-R^2$ сшивающий агент,

и/или ди-, соответственно триаллиламина и/или бисакриламида,

где R^1 обозначает многоатомный C_{2-10} алкил;

R^2 обозначает линейный или разветвленный C_{2-10} алкенил;

R^3 обозначает H, CH_3 , C_2H_5 ;

R^4 обозначает H, линейный или разветвленный C_{1-10} алкил;

R^5 обозначает CO , CH_2 ;

R^6 обозначает H, CH_3 ;

x имеет значение от 2 до 6;

u имеет значение от 0 до 15;

v имеет значение от 1 до 45;

z имеет значение от 3 до 20.

2. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что компоненты применяются в концентрации

I) от 0 до 1,0 мас. %, предпочтительно от 0,05 до 1,0 мас. %,

II) от 0,1 до 10 мас. %, предпочтительно от 0,5 до 5 мас. %,

III) от 0,01 до 1,0 мас. %, предпочтительно от 0,05 до 0,6 мас. %, в пересчете на мономеры, без компонентов I-III.

3. Полимер по п. 1, отличающийся тем, что сшивающие агенты и мономер применяются в концентрации

I) от 0,1 до 0,4 мас. %,

II) от 1,0 до 3,5 мас. %,

III) от 0,05 до 0,3 мас. %, в пересчете на мономеры, без сшивающих агентов и мономера I-III.

4. Полимер по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что сшивающие агенты

согласно I выбраны из группы аллилполиэтиленгликолевых эфиров (мет)акриловой кислоты, мономеры согласно II

выбраны из группы метилполиэтиленгликолевых эфиров (мет)акриловой кислоты и сшивающие агенты согласно III

выбраны из группы триметилпропан-оксэтилат-(мет)акриловых эфиров, глицерин-оксэтилат-(мет)акриловых эфиров, пентаэритрит-оксэтилат-(мет)акриловых эфиров, полиэтиленгликоль- α -, -ди(мет)акриловых эфиров и ди-, соответственно триаллиламина, N, N-метиленисакриламида и бисакриламидоуксусной кислоты.

5. Полимер по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что мономеры, содержащие ненасыщенные кислотные группы, выбраны из группы: акриловая кислота, метакриловая кислота, винилуксусная кислота, винилсульфокислота, метилсульфокислота и 2-акрилпропансульфокислота.

6. Полимер по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что он содержит 0-40 мас. % других сополимеризованных с ним сомономеров из группы, включающей (мет)акриламид, (мет)акрилнитрил, винилпирролидон, гидроксизтилакрилат и винилацетамид.

7. Полимер по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что он содержит до 30 мас. % водорастворимых полимеров в качестве подложки для прививки, предпочтительно полисахариды и/или поливиниловый спирт.

8. Полимер по любому из пп. 1-7, отличающийся тем, что он имеет сшитую с помощью сшивающего агента структуру поверхности и процесс сшивания необязательно осуществляют многократно.

9. Полимер по п. 8, отличающийся тем, что он имеет структуру поверхности, сшитую с помощью сшивающего агента из группы, включающей многоатомные спирты, полиэпоксиды, полиамины или алкиленкарбонаты.

10. Полимер по п. 8 или 9, отличающийся тем, что он обладает удерживающей способностью по меньшей мере 30 г/г, влагопоглощением под давлением (63 г/см^2) по меньшей мере 20 г/г и влагопоглощением под давлением (63 г/см^2) согласно методу ИСССП по меньшей мере 18 г/г, содержит растворимые компоненты по истечении 1 ч в количестве максимум 6,5% и по истечении 16 ч в количестве максимум 10%, а также обладает способностью абсорбции под давлением 50 г/см^2 при уменьшенной до 34% площади впитывания (АПД-А₃₄) по меньшей мере 15 г/г и по меньшей мере 50% исходного показателя абсорбции под давлением без уменьшенной площади впитывания.

11. Полимер по любому из пп. 8-10, отличающийся тем, что он обладает влагопоглощением под давлением (63 г/см^2) согласно методу ИСССП по меньшей мере 20 г/г, предпочтительно по меньшей мере 22 г/г и имеет показатель АПД-А₃₄ по меньшей мере 20 г/г.

12. Полимер по любому из пп. 8-10, отличающийся тем, что он обладает давлением набухания (20 мин) по меньшей

мере 600 г, предпочтительно по меньшей мере 800 г и особенно предпочтительно более 900 г.

13. Полимер по любому из пп. 8-10, отличающийся тем, что количество содержащихся в нём растворимых компонентов по истечении 16 ч составляет максимум 8%.

14. Полимер по любому из пп. 8-10, отличающийся тем, что он обладает влагопоглощением под давлением (63 г/см²) более 23 г/г и особенно предпочтительно более 25 г/г.

15. Полимер по любому из пп. 8-10, отличающийся тем, что он обладает скоростью влагопоглощения менее 40 с, предпочтительно менее 35 с и особенно предпочтительно менее 30 с.

16. Способ получения абсорбирующего водные жидкости сшитого полимера по любому из пп. 1-7, отличающийся тем, что водный раствор из ненасыщенных, содержащих кислотные группы, частично нейтрализованных мономеров и смеси сшивающих агентов с мономером из:

I. $\text{CH}_2=$

$\text{CR}^6\text{CO}(\text{OCHR}^3\text{-CHR}^3)_2\text{O-CH}_2\text{-CR}^6=$ CH_2 - сшивающий агент,

II. $\text{CH}_2= \text{CR}^6\text{-R}^5\text{-(OCHR}^3\text{-CHR}^3)_x\text{OR}^4$ - мономер,

III. $\text{R}^1\text{[O (CHR}^3\text{-CHR}^3\text{O)}_n\text{-CO-R}^2]$ x - сшивающий агент,

и/или ди-, соответственно триаллиламина и/или бисакриламида,

где R^1 обозначает многоатомный C_{2-10} алкил;

5 R^2 обозначает линейный или разветвленный C_{2-10} алкенил;

R^3 обозначает H, CH_3 , C_2H_5 ;

R^4 обозначает H, линейный или разветвленный C_{1-10} алкил;

10 R^5 обозначает CO, CH_2 ;

R^6 обозначает H, CH_3 ;

x имеет значение от 2 до 6;

y имеет значение от 0 до 15;

z имеет значение от 1 до 45;

15 с добавлением агентов; - вводящих радикалы, полимеризацией в растворе либо

- суспензионной полимеризацией с

образованием гидрогеля полимеризуют, измельчают, сушат, размалывают и просеивают.

20 17. Способ по п. 16, отличающийся тем, что полимеры обрабатывают поверхностно-сшивающими агентами и сшивку поверхности осуществляют при повышенной температуре.

25 18. Способ по п. 17, отличающийся тем, что обработку поверхности и сшивание проводят многократно.

Приоритет по пунктам:

21.11.1995 по пп. 1-18;

30 11.11.1996 - уточнение признаков пп. 1-18.

35

40

45

50

55

60

Таблица А

Сшивающий агент/- сомономер	Пример 21 (кодový номер W 75066)	Пример 22 (кодový номер W 75069)	Пример 23 * (кодо- вый номер W 76164)	Пример 24 (кодový номер W 76165)
ТМПТА-15ЭО	0,4			
ТМПТА-3ЭО				0,3
ПЭ-5ЭО-ТА			0,14	
АА-10ЭО-А	0,2	0,2	0,4	0,4
ТМПТА		0,2		
МПЭГ-1000МА	3,5	3,5	2,9	1,67
Свойства продукта (после сшивания)				
Удерживающая спо- собность [г/г]	32,5	33,5	34	29,5
AUL 63 [г/г]	25,5	25	23,5	25
AUL 63 согласно ИСССП [г/г]	20	20	18	22
АПД 50 А ₃₄ [г/г]		16,5	17	23,5
АПД 50 А ₃₄ [%]		63	65	92
Растворимые компо- ненты 1 ч [%]	3,0	3,5	2,2	2,5
Растворимые компо- ненты 16 ч [%]	8,2	9,3	6,4	5,5

* Опыт в примере 23 проводили без добавок карбоната натрия.

Таблица 1

Пример	Сшивающий агент III: ТМПА-ЗЭО [мас. %]	Сшивающий агент I: АА-10ЭО-МА или АА-10ЭО-А [мас. %]	Мономер II: МПЭГ 1000 МА [мас. %]	Формпродукт удерж. способ- ность [г/г]	Слитый продукт						
					удерж. спо- собность [г/г]	AUL 63 [г/г]	AUL 63 согл. ИСССП [г/г]	АПД 50 A ₂₄ [г/г]	АПД 50 A ₂₄ [%]	ОМ акрил. к-та [част./млн]	Растворимые компо- ненты 1 ч 16 ч [%] [%]
4	0,2	0	3	38,4	30,2	25,5	20,5			960	8,6
5	0,1	0,2 А	3	40,6	31,2	26,5	23			510	3,8 9,2
6	0,15	0,25 А	3	37,1	30,5	25	24	22,5	94	640	3,1 7,1
ср. прим. 3	0,15	0,25 А	0	32,3	28,6	25,5	22			1610	7,7
7	0,15	0,25 МА	3	38,1	30,6	25,5	24			940	8,8
ср. прим. 4	0,15	0,25	3 (МАК 13/20)	40	34	22,5	15			800	13
ср. прим. 5	0,15	0,25 А	1,5 (МАК 13/20)	38,8	31,8	25,5	17,5			1050	12

ТМПА-ЗЭО: триакрилат этоксилированного 3 молями ЭО триметилпропана

АА-10ЭО-МА: эфир метакриловой кислоты и этоксилированного 10 молями ЭО аллилового спирта

АА-10ЭО-А: эфир акриловой кислоты и этоксилированного 10 молями ЭО аллилового спирта

МПЭГ 1000 МА: метоксиполиэтиленгликоль (22 моля ЭО) метакрилат

МАК 13/20: С13-полиэтиленгликоль (20 молей ЭО) метакрилат

Таблица 2

Пример	Сшивающий агент III: ПЭ-530-ТА [мас. %]	Сшивающий агент I: АА-1030-МА или АА-1030-А [мас. %]	Мономер II: МПЭГ 1000 МА [мас. %]	Формпродукт: удерж. способность [г/г]	Спиртовый продукт			
					удерж. способность [г/г]	AUL 63 [г/г]	акрил. к-та [част./млн]	Растворимые компоненты 16 ч [%]
8	0,15	0,25 А	3	38,7	31,5	24,5	19	605
9	0,1	0,35 А	3	36,2	32	23,5	20,5	660
10	0,15	0,25 МА	3	37,2	31	24	19,5	8,5
11	0,15	0,3 МА	3	36,8	31	25	20	7,7
12*	0,1	0,35 А	2	37,4	30,2	24	19	800
13*	0,1	0,35 МА	2	36,2	30,9	24	18,5	800
ср. прим. 6	0,1	0,35 А	0	32,7	30,5	21	16,5	650
14	0,1	0,3 А + 0,05 МАПЭГ-МА	3	38,5	31	24,5	20,5	740
ср. прим. 7	0,1	0,3 А + 0,05 МАПЭГ-МА	0	31,7	30	22,5	16,5	970
15	0,1	0,25 МАПЭГ-МА	3	35	32,2	24,5	18	1200

ПЭ-530-ТА: пентаэритритпентаэтоксилаттетраакрилат

ПВА: поливиниловый спирт

МАПЭГ-МА: метакрилполиэтиленгликоль (1530) метакрилат

* В примерах 12 и 13 продукт получали с использованием 0,5% поливинилового спирта (Mowiol 5/88).

Таблица 3

Пример	Сшив. агент III: ТМПА-15ЭО [мас. %]	Мономер II: МПЭГ 1000 МА [мас. %]	Формирующий продукт: удерж. способ. [г/г]	Сшитый продукт				ОМ акрил. к-та [част./млн]	Растворимые компоненты 1 ч 16 ч [%] [%]	
				удерж. способ. [г/г]	AUL 63 [г/г]	AUL 63 согл. ИСССП [г/г]	АПД 50 A ₃₄ [г/г]	АПД 50 A ₃₄ [%]		
ср. прим. 8	0,25	0	36,6	30,5	26,5	16,5			1100	4 10
16	0,25	1,5	38,2	31	26,5	21	23,5	89	960	4,5 9
17	0,25	3	40,1	31,2	26	22,5			770	4,5 9
18	0,25	5	40,3	31,2	25,5	24	21,5	98	590	5 9,5
19	0,25	3 (МПЭГ 350 МА)	38	31,2	25	22			755	3,6 8,6
20	0,25	3 (МПЭГ 2000 МА)	37,6	32,2	25	22			805	4,5 9,4

ТМПА-15ЭО: триакрилат этоксилированного 15 молями ЭО триметилпропана

МПЭГ 350 МА: эфир метакриловой кислоты и метоксиполиэтиленгликоля с 8 молями ЭО

МПЭГ 2000 МА: эфир метакриловой кислоты и метоксиполиэтиленгликоля с 45 молями ЭО

Таблица 4

Пример	Сшивающий агент I и II: ТАА/АА-1030-А/ ТАА/АА-1030-А/	Мономер II: МПЭГ 1000 МА [мас. %]	Формула		Сшитый продукт				ОМ акрил. к-та [част./млн]	Растворимые компоненты	
			удерж. спо- собность [г/г]	удерж. спо- собность [г/г]	удерж. спо- собность [г/г]	АУЛ 63 [г/г]	АУЛ 63 согл. ИСССП [г/г]	Давление набухания 20' 2 ч 4 ч 16 ч		1 ч [%]	16 ч [%]
25	0,1/0,2/0	2	38,5	32	27	24	1300	1060	400	7,2	
26	0,1/0,3/0	2	38	31,5	26,5	23,5			430	5,8	
27	0,1/0,3/0	2	37,5	32	27	23					
28	0,1/0,4/0	2	36,5	31	26,5	22			450	5,9	
29	0,1/0,1/ 0,1 (ПЭГ600ДА)	2	38,5	33	27	21			520	6,0	
30	0,1/0,15/ 0,05 (ТМПТА)	2	36,5	31,5	26				800	5,5	

ТМПТА: триметилпропантриакрилат

ТАА: триаллиламин

ПЭГ600ДА: эфир диакриловой кислоты и полиэтиленгликоля с молекулярной массой 600

АА-1030-А: эфир акриловой кислоты и этоксилированного 10 молями ЭО аллилового спирта

МПЭГ 1000 МА: эфир метакриловой кислоты и метоксиполиэтиленгликоля с 22 молями ЭО

Таблица 5

Пример	Сшивающий агент III: ТМПА-3ЭО [мас. %]	Сшивающий агент I: АА-10ЭО-А [мас. %]	Мономер II: МПЭГ 750 МА [мас. %]	Формпродукт удерж. способность [г/г]	Спиртный продукт				Растворимые компоненты 16 ч [%]
					удерж. способ-ность [г/г]	AUL 21 [г/г]	AUL 63 [г/г]	АПД 50 A ₃₄ [г/г]	АПД 50 A ₃₄ [%]
ср. прим. 9	0,1	0,3	0	33	32	31,5	19,5	10,5	48
32	0,1	0,3	1	37,5	32,5	32	23,5	19,5	76
33	0,1	0,3	2	37,5	31,5	32	24,5	20	80
34	0,1	0,3	3	39	32	32	23,5	21	84
									7,6
									8,5
									8,5
									6,4

ТМПА-3ЭО: триакрилат этоксилированного 3 молями ЭО триметилолпропана

АА-10ЭО-А: эфир акриловой кислоты и этоксилированного 10 молями ЭО аллилового спирта

МПЭГ 750 МА: метоксиполиэтиленгликоль (17 молей ЭО) метакрилат

Таблица 6

Пример	Коммерчески доступный продукт	АПД 50 - A_{34} [г/г]	АПД 50 - A_{34} [%]
Сравнит. пример 10	Salsorb CL 20	8,5	63
Сравнит. пример 11	ASAP 2000	14	74
Сравнит. пример 12	Sanwet IM 7000	6,5	43

RU 2193045 C2

RU 2193045 C2